



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08035947 A**(43) Date of publication of application: **06.02.96**

(51) Int. Cl.

G01N 27/406
G01N 33/20
(21) Application number: **06171380**(71) Applicant: **TOKYO YOGYO CO LTD**(22) Date of filing: **22.07.94**(72) Inventor: **YAJIMA TAMOTSU**
**(54) SENSOR FOR MEASURING AMOUNT OF
DISSOLVED HYDROGEN IN MOLTEN METAL**

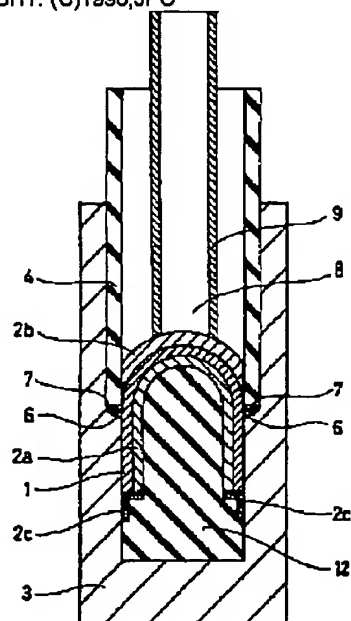
and Mg and Zn steams cannot virtually pass.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a sensor for measuring the amount of dissolved hydrogen in a molten metal which can prevent a measuring electrode from being corroded due to alloy constituents even when Mg and Zn are contained as the alloy constituents in the molten metal, has a long sensor life, and can stably measure the amount of dissolved hydrogen for a long time.

CONSTITUTION: A solid electrolyte member 1 is formed in tubular form by proton conductive ceramic or glass where one edge is blocked. Porous electrodes 2a and 2b are provided on the inner and outer surfaces of the solid electrolyte member 1 as a measuring electrode and a reference electrode. A ceramic pipe 4 is engaged to the blocked edge side of the solid electrolyte member 1. Also, a porous conductive protection cap 3 is engaged to the open edge side of the solid electrolyte member 1 and a part which is dipped to the molten metal of the side part of the pipe 4 is covered with the protection cap 3. The protection cap 3 is provided with a pore where hydrogen gas can be transmitted but the molten metal



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-35947

(43) 公開日 平成8年(1996)2月6日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 27/406				
33/20	D		G 0 1 N 27/ 58	Z

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-171380

(22) 出願日 平成6年(1994)7月22日

(71) 出願人 000220767

東京窯業株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 鉄
鋼ビルディング

(72) 発明者 矢嶋 保

岐阜県可児郡御嵩町御嵩2192-345

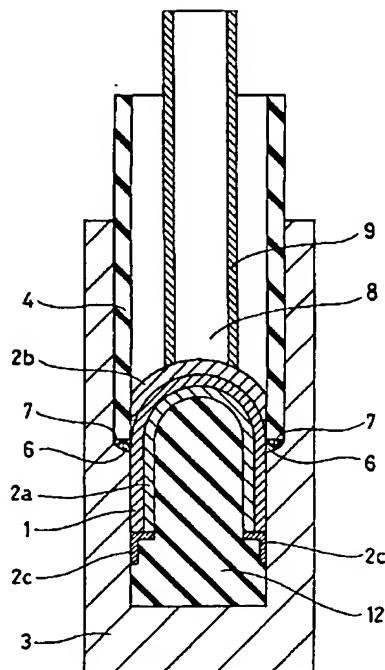
(74) 代理人 弁理士 藤巻 正憲

(54) 【発明の名称】 熔融金属中の水素溶解量測定用センサ

(57) 【要約】

【目的】 熔融金属中に合金成分としてMg及びZnが含まれている場合も、これらの合金成分による測定極の腐食を防止でき、センサ寿命が長く、水素溶解量を長時間安定して測定することができる熔融金属中の水素溶解量測定用センサを提供する。

【構成】 固体電解質部材1はプロトン導電性セラミックス又はガラスにより一端が閉塞された管状に形成されている。この固体電解質部材1の内面及び外面には、夫々測定極及び基準極として多孔質電極2a、2bが設けられている。固体電解質部材1の閉塞端側にはセラミックス製パイプ4が嵌合されている。また、固体電解質部材1の開放端側には多孔質導電性保護キャップ3が嵌合しており、パイプ4の側部の熔融金属に浸漬される部分もこの保護キャップ3に覆われている。この保護キャップ3は、水素ガスは通過可能であるが熔融金属並びにMg及びZnの蒸気は実質的に通過不可能の気孔を有している。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロトン導電性を有する固体電解質材料により形成された固体電解質部材と、この固体電解質部材に設けられた基準極及び測定極と、前記固体電解質部材を支持すると共に前記基準極に接続する空間を形成する支持部材と、この支持部材により形成される空間内に装入され前記基準極に対して濃淡電池の起電力の基準を与える固体基準物質と、一端が閉塞された管状に形成されその開放端側が前記固体電解質部材に嵌合して前記測定極に接続する空間を形成すると共に前記固体電解質部材及び前記支持部材の熔融金属に浸漬される部分を覆い前記測定極に電気的に接続された導電性保護キャップと、を有し、前記導電性保護キャップは水素ガスが通過可能であり熔融金属並びにMg及びZnの蒸気が実質的に通過不可能である気孔を有することを特徴とする熔融金属中の水素溶解量測定用センサ。

【請求項2】 プロトン導電性を有する固体電解質材料により形成された固体電解質部材と、この固体電解質部材に設けられた基準極及び測定極と、前記固体電解質部材を支持すると共に前記基準極に接続する空間を形成する支持部材と、この支持部材により形成される空間内に供給され前記基準極に対して濃淡電池の起電力の基準を与える基準ガスと、一端が閉塞された管状に形成されその開放端側が前記固体電解質部材に嵌合して前記測定極に接続する空間を形成すると共に前記固体電解質部材及び前記支持部材の熔融金属に浸漬される部分を覆い前記測定極に電気的に接続された導電性保護キャップと、を有し、前記導電性保護キャップは水素ガスが通過可能であり熔融金属並びにMg及びZnの蒸気が実質的に通過不可能である気孔を有することを特徴とする熔融金属中の水素溶解量測定用センサ。

【請求項3】 プロトン導電性を有する固体電解質材料により一端が閉塞された管状に形成された固体電解質部材と、筒状に形成され前記固体電解質部材の閉塞端側を嵌合して前記固体電解質部材を支持する支持部材と、この支持部材の内側の前記固体電解質部材の外面上に設けられた基準極と、前記支持部材の内側に装入され前記基準極に対して濃淡電池の起電力の基準を与える固体基準物質と、前記固体電解質部材の内面上に設けられた測定極と、一端が閉塞された管状に形成されその開放端側が前記固体電解質部材の開放端側に嵌合して前記測定極に接続する空間を形成すると共に前記固体電解質部材及び前記支持部材の熔融金属に浸漬される部分を覆い前記測定極に電気的に接続された導電性保護キャップと、を有し、前記導電性保護キャップは水素ガスが通過可能であり熔融金属並びにMg及びZnの蒸気が実質的に通過不可能である気孔を有することを特徴とする熔融金属中の水素溶解量測定用センサ。

【請求項4】 プロトン導電性を有する固体電解質材料により一端が閉塞された管状に形成された固体電解質部

2

材と、筒状に形成され前記固体電解質部材の閉塞端側を嵌合して前記固体電解質部材を支持する支持部材と、この支持部材の内側の前記固体電解質部材の外面上に設けられた基準極と、前記支持部材の内側に供給され前記基準極に対して濃淡電池の起電力の基準を与える基準ガスと、前記固体電解質部材の内面上に設けられた測定極と、一端が閉塞された管状に形成されその開放端側が前記固体電解質部材の開放端側に嵌合して前記測定極に接続する空間を形成すると共に前記固体電解質部材及び前記支持部材の熔融金属に浸漬される部分を覆い前記測定極に電気的に接続された導電性保護キャップと、を有し、前記導電性保護キャップは水素ガスが通過可能であり熔融金属並びにMg及びZnの蒸気が実質的に通過不可能である気孔を有することを特徴とする熔融金属中の水素溶解量測定用センサ。

【請求項5】 前記測定極に接続する空間内には、セラミックスの粉末又はファイバーが充填されていることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の熔融金属中の水素溶解量測定用センサ。

【請求項6】 前記導電性保護キャップは、黒鉛により形成されていることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の熔融金属中の水素溶解量測定用センサ。

【請求項7】 前記導電性保護キャップは、黒鉛を主成分とし、SiC、BN、B₄C、TiB₂、TiC、ZrB₂、アルミナ、ジルコニア及びチタニアからなる群から選択された少なくとも1種のセラミックスを含有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の熔融金属中の水素溶解量測定用センサ。

【請求項8】 前記導電性保護キャップは、気孔率が10乃至50%、平均気孔径が1乃至40μm、通気量が0.1乃至10リットル/cm²分であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項に記載の熔融金属中の水素溶解量測定用センサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プロトン導電性を有する固体電解質部材を使用して熔融金属中の水素濃度を測定する熔融金属中の水素溶解量測定用センサに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、熔融金属中の水素濃度を測定する方法としては、以下に示す方法がある。

【0003】①イニシャルバブル法

先ず、熔融金属をサンプリングし、この熔融金属をヒーターを内蔵した測定室内に配置する。その後、前記測定室内を減圧状態にして熔融金属の表面から最初に気泡が発生したときの測定室内の温度及び圧力から水素量を算出する。

【0004】②減圧凝固法

サンプリングした熔融金属を減圧下で凝固させ、凝固後

の試料内の気泡の状態観察、標準試料の比重との比較及び試料断面の気泡の状態から水素ガス量を求める。

【0005】③分圧平衡法

少量の不活性ガスを溶湯に注入しこれを循環させて、水素ガスが不活性ガス中に拡散し平衡状態になったところで前記不活性ガスを回収し、熱伝導度式検出器、ガスクロマトグラフ又は質量分析器等で不活性ガス中の水素濃度を分析し、その分析結果及び溶融金属の温度から溶融金属中の水素濃度を求める。

【0006】④真空抽出法

溶融金属をサンプリングし、急冷して凝固させた試料を真空中で加熱して、試料から放出される水素ガスの量を熱伝導度式検出器、ガスクロマトグラフ、質量分析器又は赤外線分析器等を用いて定量する。

【0007】しかし、これらの従来の溶融金属中の水素濃度測定方法においては、測定に長時間を要するという欠点、測定精度が悪いという欠点又は高価な測定装置が必要であるという欠点等があり、いずれも実際の製造現場での水素溶解量の測定には適していない。

【0008】これらの問題点を解決すべく開発された測定方法に、プロトン導電性固体電解質を用いたガス濃度電池式の水素センサがある。この種のセンサは、プロトン導電性を有する固体電解質からなる部材の一方の面側に多孔性導電体からなる基準極及びこの基準極に接触し濃度電池の起電力の基準となる基準物質を配設し、他方の面（測定極）を溶融金属に接触させて、基準極側の水素分圧と溶融金属中の水素濃度との間の水素活量の差によって生じる起電力から溶融金属中の水素濃度を検出するものである。このセンサは、溶融金属中の水素濃度を直接測定することが可能であり、応答速度が速く、高い精度を得ることができるという利点を有している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した従来のプロトン導電性固体電解質を用いたセンサは、溶融金属との接触により測定極が酸化されてしまうため、長時間の測定が困難であるという難点がある。測定極側に耐熱性セラミックスのスリーブを取り付け、スリーブ内側の空間をガス室として測定極と溶融金属との間に介在させて、測定極と溶融金属とが直接接触することを防止することも考えられるが、溶融金属中にMg又はZnのような蒸気圧が高い合金成分が含まれている場合には、測定極がこれらの合金成分の蒸気により腐食されて、短時間でセンサが動作しなくなるという問題点がある。また、溶融金属がMgを主成分とする合金溶湯であり、センサ構成部材にSiO₂が使用されている場合には、MgがSiO₂と反応し急激に熱が発生して、ヒートショックによりセンサが破損するという問題点もある。

【0010】本発明はかかる問題点を鑑みてなされたものであって、溶融金属中に合金成分としてMg又はZn

が含まれていても測定極が腐食されることがなく、更に溶融金属中のMgとセンサ構成部材との反応を回避できてヒートショックによるセンサの破損を防止できる水素溶解量測定用センサを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明に係る溶融金属中の水素溶解量測定用センサは、プロトン導電性を有する固体電解質材料により形成された固体電解質部材と、この固体電解質部材に設けられた基準極及び測定極と、前記固体電解質部材を支持すると共に前記基準極に接続する空間を形成する支持部材と、この支持部材により形成される空間内に装入され前記基準極に対して濃度電池の起電力の基準を与える固体基準物質と、一端が閉塞された管状に形成されその開放端側が前記固体電解質部材に嵌合して前記測定極に接続する空間を形成すると共に前記固体電解質部材及び前記支持部材の溶融金属に浸漬される部分を覆い前記測定極に電気的に接続された導電性保護キャップと、を有し、前記導電性保護キャップは水素ガスが通過可能であり溶融金属並びにMg及びZnの蒸気が実質的に通過不可能である気孔を有することを特徴とする。なお、前記固体基準物質に替えて、前記支持部材の内側に基準ガスを供給してもよい。

【0012】また、気孔率は、保護キャップを構成する材料の比重を ρ 、保護キャップの体積及び重量を夫々 v 、 w とするとした場合に、気孔率 $=100 \cdot (\rho v - w) / \rho v$ である。

【0013】更に、保護キャップの通気量は、保護キャップと同一材料により厚さが1cmの板を形成し、1気圧の加圧条件下で空気が前記板の単位面積（1cm²）当たりを1分間に通過する量を測定することにより求めることができる。

【0014】

【作用】本発明においては、一端が閉塞された管状の導電性保護キャップが固体電解質部材に固定されており、この導電性保護キャップにより測定極に接続する空間が形成されている。この導電性保護キャップは水素ガスは通過できるが溶融金属並びにMg及びZnの蒸気は実質的に通過できない気孔を有している。このため、溶融金属中の水素は水素ガスとなって導電性保護キャップを通過して保護キャップ内側の空間内に入り、測定極に到達する。従って、この空間内の水素ガスの量に応じて固体電解質部材の測定極と基準極との間に起電力が発生する。なお、測定極と前記保護キャップとは電気的に接続されているため、保護キャップと基準極との間の電位差を測定することにより、前記起電力を測定することができる。一方、溶融金属中にMg又はZnが含まれている場合に、これらのMg又はZnの蒸気は前記保護キャップを通過することができないため、Mg又はZnの蒸気による測定極の腐食を防止することができる。

【0015】また、本発明においては、固体電解質部材

10

20

30

40

50

及びこの固体電解質部材を支持する支持部材の熔融金属に浸漬される部分が前記導電性保護キャップに覆われているため、導電性保護キャップ以外の部分が熔融金属に直接接触することはない。従って、支持部材等のセンサ構成部材に SiO_2 等が使用されており、熔融金属中に Mg が含まれている場合も、 Mg とセンサ構成部材との反応による急激な発熱を防止することができ、ヒートショックによるセンサの破損を回避できる。

【0016】なお、前記測定極に接続する空間内に存在する気体の体積が大きいと、空間内の水素濃度が熔融金属中の水素溶解量に応じた一定の値になるまで時間がかかり、応答特性が低下する。このため、前記空間内には、水素ガスの移動を阻害しない範囲でセラミックスの粉末又はファイバーを充填しておくことが好ましい。

【0017】ところで、前記導電性保護キャップは、導電性を有すると共に水素ガスが通り、 Mg 及び Zn の蒸気並びに熔融金属を実質的に通さない気孔を有し、更に熔融金属の熱で溶解しないことが必要である。このような導電性保護キャップは、例えば黒鉛により形成するか、又は黒鉛を主成分とし、 SiC 、 BN 、 B_2C 、 TiB_2 、 TiC 及び ZrB_2 等の非酸化物又はアルミナ、ジルコニア及びチタニア等の酸化物のセラミックスにより形成することができる。

【0018】また、保護キャップは、気孔率が10乃至50%、平均気孔径が1乃至40 μm 、通気量が0.1乃至10リットル/分であることが好ましい。導電性保護キャップの気孔率が10%未満の場合、平均気孔径が1 μm 未満の場合及び通気量が0.1リットル/分未満の場合は、いずれも水素ガスが保護キャップを通過しにくくなり、応答特性が低下してしまう。一方、導電性保護キャップの気孔率が50%を超える場合、平均気孔径が40 μm を超える場合及び通気量が10リットル/分を超える場合は、いずれも Mg 及び Zn の蒸気を遮断することが困難になり、保護キャップをこれらの合金成分の蒸気が通過して測定極が腐食される。従って、保護キャップは、気孔率が10乃至50%、平均気孔径が1乃至40 μm 、通気量が0.1乃至10リットル/分であることが好ましい。

【0019】

【実施例】次に、本発明の実施例について、添付の図面を参照して説明する。図1は本発明の第1の実施例に係る熔融金属中の水素溶解量測定用センサを示す断面図である。固体電解質部材1は、 $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2-x}$ （但し、 x は0~0.05）、 $\text{SrCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-x}$ 及び $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{2-x}$ 等のようにプロトン導電性を有する組成のセラミックス又はガラスにより一端が閉塞された管状に形成されており、固体電解質部材1の内面及び外面には、夫々測定極及び基準極として、例えば、 Pt 、 Ni 又は酸化物導電体等からなる多孔質電極2a、2bが焼き付け形成されている。

【0020】この固体電解質部材1の閉塞端側の端部にはセラミックス製パイプ（支持部材）4が嵌合しており、このパイプ4と固体電解質部材1とは無機接着剤により接合されている。また、固体電解質部材1とパイプ4との接合部分は、ガラスシール材6により気密的に封止されている。このガラスシール材6は、その熱膨張係数がセンサの使用温度域である300乃至1000℃における固体電解質部材1の熱膨張率に近く、更に流動点10 材であることが好ましい。

【0021】また、このガラスシール材6は、セラミックスからなるコーティング材7によりコーティングされている。このコーティング材7は、ガラスシール材6と熔融金属との反応を防ぐためのものである。

【0022】セラミックス製パイプ4の内側にはステンレスからなる金属製パイプ9が挿入されており、この金属製パイプ9の先端部分は多孔質電極2bに接合されている。この金属製パイプ9を介して、固体電解質部材1に、基準物質として、水素ガス分圧が一定に調整された基準ガス8を供給する。また、この金属製パイプ9は、20 多孔質電極2bのリードとしても作用する。

【0023】一方、固体電解質部材1の管状部の外側には一端が閉塞された管状の多孔質導電性保護キャップ3が嵌合しており、この保護キャップ3は固体電解質部材1及びセラミックス製パイプ4の側部の熔融金属に浸漬される部分（例えば、センサ先端から約10cmまでの部分）を覆っている。また、この保護キャップ3により、多孔質電極2aに接続する空間（以下、ガス室という）が形成され、このガス室内には、水素の移動を損な20 わない範囲で空間内の気体の体積を小さくするために、アルミナ、ジルコニア、マグネシア又は炭化ケイ素等のセラミックス粉末12が充填されている。

【0024】また、保護キャップ3の内側の固体電解質部材1の開放端部の近傍の部分には多孔質電極2aに電気的に接続された引出電極2cが設けられており、この引出電極2cを介して多孔質電極2aと保護キャップ3とは相互に電気的に接続されている。

【0025】この保護キャップ3は、黒鉛により形成されているか、又は黒鉛を主成分とし、 SiC 、 BN 、 B_2C 、 TiB_2 、 TiC 若しくは ZrB_2 等の非酸化物又はアルミナ、ジルコニア若しくはチタニア等の酸化物を含む混合物により形成されている。そして、この保護キャップ3には、水素ガスが通過可能であると共に、熔融金属並びに Mg 及び Zn の蒸気を実質的に通過不可能な気孔が形成されており、このキャップ3は気孔率が10~50%、平均気孔径が1~40 μm 及び通気量が0.1~10リットル/分に設定されている。

【0026】本実施例に係る水素溶解量測定用センサは、保護キャップ3の閉塞端側を熔融金属に浸漬する。50 この場合に、熔融金属と直接接触するのは保護キャップ

3だけであるので、熔融金属がMgを主成分とする金属であり、センサ構成部材として保護キャップ3以外の部分にSiO₂が使用されていても、Mgとセンサ構成部材との反応による急激な発熱を回避でき、ヒートショックによるセンサの破損を防止できる。また、熔融金属中の水素は水素ガスとなって保護キャップ3を通過しセラミックス粉末12間を通過して多孔質電極2aに到達するが、Mg及びZnの蒸気は保護キャップ3を殆ど通過することができないため、Mg及びZnによる多孔質電極2aの腐食を抑制することができる。

【0027】次に、金属製パイプ9を介して固体電解質部材1の多孔質電極2b側に基準ガス8として所定濃度の水素又は水蒸気を含有するガスを供給する。そうすると、ガス室内の水素分圧に応じて、固体電解質部材1の両側の多孔質電極2a、2bの間に起電力が発生する。この起電力を測定することにより、熔融金属中の水素濃度を測定する。この測定原理は、プロトン導電性固体電解質物質を用いたガス濃度電池の起電力を測定することにより行うものである。

【0028】プロトン導電性を示す固体電解質を用いるガス濃度電池式の水素センサは高温で安定に作動し、下記数式1で与えられる理論値に近い起電力を示す。

【0029】

【数1】

$$E = (RT/2F) \ln [P_{H_2}(1)/P_{H_2}(2)]$$
 但し、Eは起電力(V)、Rは気体定数、Fはファラデー定数、Tは絶対温度、 $P_{H_2}(1)$ 及び $P_{H_2}(2)$ は夫々測定極側及び基準極側の水素分圧である。

【0030】熔融金属中の水素濃度とその溶湯上の水素分圧との間には平衡関係が成り立ち、下記数式2のシーベルトの(Sieverts)の規則に従う。

【0031】

【数2】 $S = K (P_{H_2})^{1/2}$

但し、Sは水素の平衡溶解度、Kは定数、 P_{H_2} は溶湯上の水素分圧である。

【0032】この数式2からわかるように、溶湯に接した気相中の水素分圧を測定できれば、溶湯中に溶解している水素濃度を求めることができる。

【0033】一般的に熔融金属中の水素濃度は、その溶湯と接した気相中の水素分圧と溶湯温度とに依存し、その水素分圧及び溶湯温度の依存性はシーベルト則とヘンリー(Henry)則に従う。このため、水素濃度Sは下記数式3で表すことができる。

【0034】

【数3】

$$\log S = A - (B/T) + (1/2) \log (P_{H_2})$$
 但し、A及びBは金属の組成に依存した定数である。

【0035】そこで、図1に示すセンサのキャップ3の閉塞端側を熔融金属中に浸漬して、溶湯中の水素濃度を測定する。即ち、基準極と測定極との間に発生する起電

力から、前記数式1を用いて水素分圧 P_{H_2} を求め、この水素分圧を数式3に代入することにより、溶湯中の水素濃度Sを求めることができる。

【0036】この場合に、測定極である多孔質電極2aは引出電極2c及び導電性多孔質キャップ3を介して熔融金属に電氣的に接続しているため、例えば熔融金属中にカーボンの棒を挿入して、このカーボンの棒と金属製パイプ9との間の電位差を測定し、その結果に基づいて熔融金属中の水素溶解量を検出することができる。

10 【0037】本実施例においては、熔融金属中にMg又はZnが含まれていても、Mg及びZnの蒸気は保護キャップ3を殆ど通過できないため、これらの合金成分による多孔質電極2aの腐食を回避できる。また、保護キャップ3はパイプ4の側部まで覆っており、センサを熔融金属に浸漬しても、キャップ3以外の部分が熔融金属に直接接することがない。このため、センサ構成部材がMg等の反応性が高い成分と反応して急激な発熱を生じることがなく、センサが受けるヒートショックが緩和されて、センサの破損を回避できる。従って、本実施例に係る水素溶解量測定用センサは、センサ寿命が長く、

20 熔融金属中の水素溶解量を長期間に亘って測定することができる。

【0038】図2は本発明の第2の実施例に係る熔融金属中の水素溶解量測定用センサを示す断面図である。本実施例が第1の実施例と異なる点は、基準物質として固体基準物質18を使用した点にあり、その他の構成は基本的には第1の実施例と同様であるので、図2において図1と同一物には同一符号を付してその詳しい説明は省略する。

30 【0039】本実施例においては、固体電解質部材1の閉塞端側に嵌合するセラミックス製パイプ4の内側に、固体基準物質18として、例えば、磷酸アルミニウムと電子導電性酸化物との混合物又は金属と金属水素化物との混合物等が装入されている。これらの物質は、水素又は水蒸気量が常に一定に維持されるという性質を有している。パイプ4の固体電解質部材1と反対側の端部には、アルミナセメント11及びセラミックス充填材15が外側からこの順で充填されており、固体基準物質18はこれらのアルミナセメント11及び充填材15により

40 密閉されている。なお、リード16は、基準極である多孔質電極2bに電氣的に接続され、固体基準物質18、充填材15及びアルミナセメント11を挿通して外部に導出されている。本実施例においても、第1の実施例と同様の効果を得ることができる。

【0040】以下、本発明の第1の実施例に係る熔融金属中の水素溶解量測定用センサを実際に製造し、その特性を調べた結果について説明する。

【0041】先ず、ペロブスカイト型プロトン導電性酸化物である $CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-x}$ (但し、xは0~0.05)により、一端が閉塞した管状の固体電解質部

材1を形成した。そして、この固体電解質部材1の内側及び外側の面に、測定極及び基準極として、夫々Ptからなる多孔質電極2a、2bを900℃の温度で焼き付けた。

【0042】次に、この固体電解質部材1の閉塞端側にアルミナ製のパイプ4（外径が6.5mm、内径が4.5mm、長さが500mm）をアルミナ質のセラミックス接着剤を用いて固定し、その接着部分をガラスシール材6で気密的にシールした。また、このガラスシール材6をアルミナ質のセラミックスコーティング材7により被覆した。更に、固体電解質部材1の開放端側にカーボン製の多孔質導電性保護キャップ3を嵌合して固定した。そして、このキャップ3の内側の面と多孔質電極2aとを引出電極2cにより電気的に接続させた。なお、保護キャップ3の内側的气体室内の体積を水素ガスの移動を損なわない範囲で可及的に小さくするために、ガス室内にセラミックス粉末12として、アルミナ粉末を充填した。

【0043】次いで、アルミナ製のパイプ4の内側にステンレス製のパイプ9を挿入し、このパイプ9の先端部を多孔質電極2bに電気的に接触させて固定した。

【0044】このようにして製造したセンサを、黒鉛ろつば内で溶解した温度が700℃のアルミニウム合金中に挿入し、センサの起電力応答を測定した。前記アルミニウム合金中には、合金成分としてMg及びZnが含まれている。また、測定時には、ステンレス製パイプ9を介して基準極側に1体積%の水素を含んだアルゴンガスを導入した。更に、熔融金属中の水素濃度は、黒鉛ろつば内で溶解したアルミニウム合金上の気相の水素ガス濃度を変化させることにより調整した。更にまた、熔融金属中にカーボン製の棒を挿入し、このカーボン棒とステンレス製のパイプ9との間の電位差を測定することにより、固体電解質部材1の基準極と測定極との間の起電力測定を行った。なお、熔融金属中の温度は、クロメル-アルメル熱電対（K熱電対）にて測定した。

【0045】その結果、本実施例に係る水素溶解量測定用センサは、Mg及びZn等を含む合金においても、長時間安定して水素溶解量の測定が可能であり、測定極の劣化を抑制することができ、センサ寿命が著しく延びた。また、センサと熔融金属中の成分との反応も殆どないため急激な発熱もなく、センサのセラミックス部分へのヒートショックが緩和され、ヒートショックによるセンサの破損も発生しなかった。

【0046】なお、上述の実施例においては、いずれも固体電解質部材に予めセラミックス製パイプが取り付けられている場合について説明したが、使用時に固体電解質部材にセラミックス製パイプを無機接着剤により固定してもよい。この場合は、固体電解質部材とセラミックス製パイプとの接合部を封止するシール材として、その軟化点がセンサの使用温度以下であり、流動点がセンサの使用温度以上の緻密質ガラスシール材を使用することが好ましい。

10 【0047】

【発明の効果】以上説明したように本発明に係る熔融金属中の水素溶解量測定用センサは、水素ガスは通過可能であるが熔融金属並びにMg及びZnの蒸気は実質的に通過不可能の気孔が設けられた導電性保護キャップが設けられているから、熔融金属中にMg又はZnが含まれている場合も、これらの合金成分による測定極の腐食を防止することができる。また、前記導電性保護キャップにより固体電解質部材及び支持部材の熔融金属に浸漬される部分が覆われているため、熔融金属中にMgが含まれていても、Mgとセンサ構成材料との反応を回避できる。これにより、本発明に係る水素溶解量測定用センサは、センサ寿命が長く、熔融金属中の水素溶解量を長時間安定して測定することができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

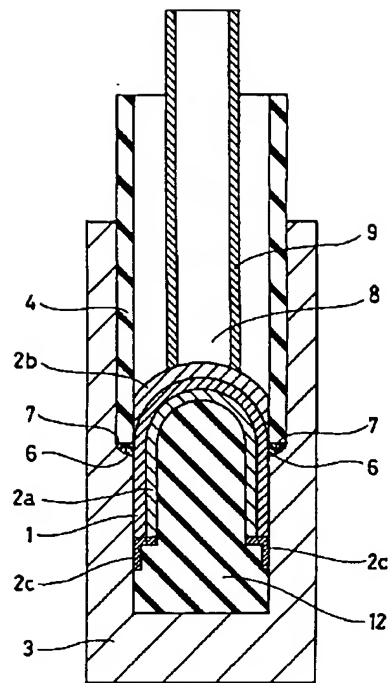
【図1】本発明の第1の実施例に係る熔融金属中の水素溶解量測定用センサを示す断面図である。

【図2】本発明の第2の実施例に係る熔融金属中の水素溶解量測定用センサを示す断面図である。

【符号の説明】

- 30 1；固体電解質部材
- 2a、2b；多孔質電極
- 2c；引出電極
- 3；導電性保護キャップ
- 4；セラミックス製パイプ
- 6；ガラスシール材
- 7；コーティング材
- 8；基準ガス
- 9；金属製パイプ
- 11；アルミナセメント
- 40 12；セラミックス粉末
- 15；セラミックス充填材
- 16；リード
- 18；固体基準物質

【図1】



【図2】

